

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188936

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 18/18

18/20

A

G 0 2 F 1/1335

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-245473

(22) 出願日 平成6年(1994)10月11日

(31) 優先権主張番号 0 9 3 0 1 0 6 3

(32) 優先日 1993年10月11日

(33) 優先権主張国 ベルギー (B E)

(71) 出願人 592098322

フィリップス エレクトロニクス ネムロ

ーゼ フェンノートシャップ

PHILIPS ELECTRONICS

NEAMLOZE VENNOOTSH

A P

オランダ国 5621 ベーアー アインドー

フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(72) 発明者 ニコラス ベトルス ウィラルド

オランダ国 5621 ベーアー アインドー

フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

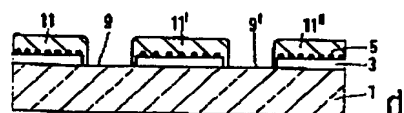
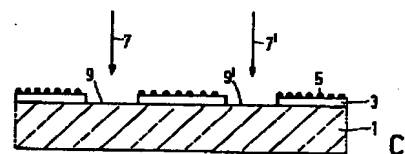
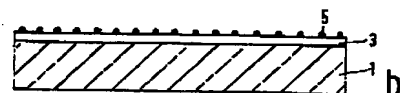
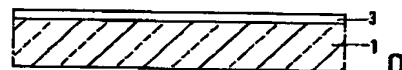
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解プロセスにおける電気絶縁基板上への金属パターンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ホトレジスト層及び有機溶媒を用いることなく、比較的少ないプロセス工程から成る無電解プロセスで電気絶縁基板上に金属パターンを形成する。

【構成】 基板を、水溶性ポリマーで安定化した水性Pdゾルと接触させることにより前処理し、これにより基板上に吸着Pd核を堆積させ、該基板からPd核が部分的に取り除かれるようなエネルギー量を1パルス当たり有するパルスレーザー光ビームを用いて基板を部分的に照射し、無電解めっきを用いて基板上の未照射領域上に金属パターンを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を前処理し、次いで光線で部分的に照射し、その後基板を金属—塩水溶液と接触させ、これにより基板の未照射領域上に金属パターンを形成する無電解プロセスにおける電気絶縁基板上への金属パターンの製造にあたり、基板を、水溶性ポリマーで安定化した水性Pdソルと接触させることにより前処理し、これにより基板上に吸着Pd核を堆積させ、該基板からPd核が部分的に取り除かれるようなエネルギー量を1パルス当たり有するパルスレーザー光ビームを用いて基板を部分的に照射し、無電解めっきを用いて基板上の未照射領域上に金属パターンを形成することを特徴とする無電解プロセスにおける電気絶縁基板上への金属パターンの製造方法。

【請求項2】 ガラス基板を用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 基板を、アルコキシ—アミノシランの水溶液を用いて予めシラン化し、Pdソルを、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンから成る群より選ばれるポリマーを用いて安定化させることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 アルコキシ—アミノシランは、3—アミノプロピルトリメトキシシラン及びN—(2—アミノエチル)—3—アミノプロピルトリメトキシシランから成る群より選ばれることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 Pdソルは、陽電荷を含む鎖を有する水溶性ポリマーにより安定化されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 ポリマーは、ポリ—2—ビニルピロリドン及びジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリレートアミドのコポリマーから成る群より選ばれることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 ガラス以外の基板を用い、Pdソルを、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び陽電荷鎖を有する水溶性ポリマーから成る群より選ばれるポリマーで安定化することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 レーザー光ビームを、波長が193nmで、エネルギー量が1秒、1パルス当たり少なくとも30mJであるArF励起レーザーから発生させることを特徴とする請求項1～7のいずれかの項記載の方法。

【請求項9】 レーザー光ビームを、波長が532nmで、エネルギー量が1秒、1パルス当たり少なくとも900mJであるNd-YAGレーザーから発生させることを特徴とする請求項1～8のいずれかの記載の方法。

【請求項10】 ブラックマトリックスを、無電解ニッケル浴の使用によりニッケルから形成することを特徴とする、請求項1記載の方法を用いてディスプレイ装置のガラス面板上に金属のブラックマトリックスを製造する

方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無電解プロセスにより電気絶縁基板上に金属パターンを提供する方法に関し、かかる方法においては、基板を前処理し、次いで部分的に光照射し、その後基板を金属—塩水溶液と接触させ、これにより未照射領域に金属パターンを形成する。

【0002】本発明は特に、カラーディスプレイ管及び液晶ディスプレイ装置のようなディスプレイ装置のガラス面板上に金属のブラックマトリックスを製造する方法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】無電解又は化学めっきは、ガラス、セラミックス及びポリマー合成樹脂のような誘電基板をめっきする簡易で安価な方法である。かかる目的のために、銅及びニッケル浴のような無電解めっき浴が用いられる。該浴には錯体金属イオン及び還元剤が含まれる。接触表面上で、該金属イオンは金属に還元される。通常、金属Pd核をめっきすべき表面上に設けて、上記表面を接触させる。標準的な方法において、めっきすべき基板を、 $\text{SnCl}_2$ 及び $\text{PdCl}_2$ 水溶液に連続して接触させるか又はコロイド状 $\text{SnPd}$ 分散液と接触させて、該基板を予め有核化（活性化という語句で称される）する。各場合において、Pd核を吸着 $\text{Sn}^{4+}$ イオンでとり囲み、これにより電荷安定化Pdソルが形成される。次いで活性化された表面を無電解めっき浴に浸漬し、表面をめっきする。前記活性化方法は選択性がなく、すなわちガラスのような基板の全表面が有核化され、従ってめっきされる。このような活性化方法は、無電解銅に対して適切に使用でき、還元剤として強力な還元ホルムアルデヒドが使用される。しかし、ほとんどの無電解ニッケル浴に対しては、前記活性化方法はほとんど適さない。これは、これらの浴中使用する、例えばヒドロホスフィットのような還元剤の反応性が小さく、PH値が低いからである。これはPdソルの調製において $\text{Sn}^{2+}$ イオンを使用することにより生ずるもので、これは $\text{Sn}^{4+}$ イオンを形成することになる。Pd粒子上に吸着された $\text{Sn}^{4+}$ イオンは、還元剤の酸化を阻害する。かかるイオンは、無電解ニッケル浴中で安定剤として使用されるものである。ニッケル堆積が行われるためには、安定剤を伴わない極めて反応性のあるニッケル浴を使用しなければならず、例えばヒドロホスフィットを基礎とする超アルカリ無電解ニッケル浴のようなものである（ $\text{PH} > 14$ ）。しかし、無電解ニッケル浴中に安定剤が存在しないことにより、プロセスコントロール及び選択性が困難となり、更に浴の不安定度、即ちニッケル浴中の自然ニッケル形成が増大してしまう。これらの理由により、市場で入手し得る無電解ニッケル浴には、例えば $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 及び $\text{Pb}^{2+}$ のような重金属イオン及びチオウレア

のような有機イオン化合物を安定剤として含む。

【0004】電気分野において、選択的又はパターン化めっきがしばしば所望される。これらは種々の方法で達成することができる。減少プロセスにおいては、まず第1に所望の厚みを有する均一な金属層を基板上に堆積させる。次いで、ホトレジスト層を設け、パターンに従って照射し、発現させ、これによりレジスト層中にパターンを形成する。最後に、金属層を選択的にエッチングして、その後レジスト層を除去する。付加プロセスにおいては、基板を接触Pd核で活性化する。次いで、ホトレジスト層を基板上に設け、パターンに従って照射し、発現させ、これによりレジスト層中にパターンを形成する。次いで該表面を無電解めっき浴中に浸漬させ、該プロセスにおいて、金属をレジストパターンのアパーチャ中に所望厚みで堆積する。最後に、レジスト層を除去し、Pd核を短かいエッチング処理により取り除く。両プロセス供、欠点を有する。これは、両プロセスとも比較的多数のプロセス工程を有し、更に、例えばレジスト除去剤及び金属エッチング浴のような環境に悪影響を及ぼす化学剤の使用が必要とされることである。更には、

【0005】更に、基板にPd-アセテート又はアセチルアセトネートフィルムをスピンコーティングにより施すことも知られており、該フィルムはレーザーにより金属パラジウムに部分的に分解するものである。次いで未照射領域上のPdアセテートを除去する。次いで、このように形成したPd核のパターンを無電解ニッケル又は銅浴中でめっきする。この方法の欠点は、比較的多数のプロセス工程を要し、またPdアセテートを分解するためにハイパワーのレーザーが用いられることである。従って大きいガラス表面の処理には極めて時間を費やすることとなる。

【0006】米国特許出願US第4,996,075号には、SiO<sub>2</sub>表面上のパターンに従って極めて薄い銀フィルムを堆積させる方法が開示されている。かかる方法においては、表面を、カーボントetraクロリド及びクロロホルムのような有機溶媒中にビニル又はアセチレン基を有するシランの溶液で処理することが記載されている。かかる処理の結果として、単分子シラン層がSiO<sub>2</sub>表面上に形成される。即ち、シラン分子の長さと同じの厚みを有するシラン層が形成される。シラン層を、電子線又は光ビームのような化学線に部分的に照射することにより、ビニル又はアセチレン基は相互に化学的に結合し、これによりポリマー層が形成され、従って選択的に不活性となる。次いで、該表面をまずTHF中にジボランが溶解した溶液に浸漬し、次いで過酸化水素のアルカリ溶液中に浸漬し、これにより未照射のビニル基をヒドロキシル基に転化する。次いでヒドロキシル基をアルデヒド基に転化する。硝酸銀水溶液で処理することにより、

銀イオンはアルデヒド基により還元されて金属銀になり、従って1個の原子の層厚みを有するパターン化された銀の層が未照射領域に形成される。ビニルシランの第2単分子層を、単原子銀層が単分子酸化銀層へ自然に転化することにより、酸化銀層上へ形成することができ、その後、ヒドロキシル基を介するビニル基のアルデヒド基への転化に関する上記工程を繰り返す。次いで、硝酸銀水溶液を用いて第2処理を実施することにより、第2単分子酸化銀層を形成する。これらの工程を数回繰り返すことにより、シランの単分子層と酸化銀の単分子層の交互のラミネートが得られる。

【0007】既知の方法の欠点は、例えば0.1μm又はそれ以上の十分な層厚みの金属パターンを得るためには、多大な数のプロセス工程を経なければならず、従って層は、随意に不透明となり、更には／又は十分に低い電気抵抗を有することとなる。他の欠点は、シランに対する溶剤としてビニル又はアセチレン基を含む毒性の有機溶媒を使用することである。更に他の欠点は、シラン層の提案した照射により、前記層はビニル又はアセチレン基の相互結合により不活性化されることで、これによりSiO<sub>2</sub>表面を被覆するポリマー層が形成される。かかるポリマートップ層は容易に除去することができず、しばしば望ましくないものとなる。前記ポリマー層により、SiO<sub>2</sub>表面は他の表面反応に対して反応し難くなり、例えば提供されるべき他の層との結合問題が生じる。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は特に、ホトレジスト層及び有機溶媒を用いることなく、比較的少ないプロセス工程から成る無電解プロセスで電気絶縁基板上に金属パターンを形成する方法を提供することである。本発明の他の目的は、本発明のパターンを用いて、例えば25×40cmの比較的大きな基板表面をめっきするのに適切に使用することができる方法を提供することである。更に、本発明の他の目的は、市場で入手できる無電解ニッケル浴の使用を可能とする方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】かかる目的は、最初に記載した方法により達成でき、これは、基板を、水溶性ポリマーで安定化した水性Pdゾルと接触させることにより前処理し、これにより基板上に吸着Pd核を堆積させ、該基板からPd核が部分的に取り除かれるようなエネルギー量を1パルス当たり有するパルスレーザー光ビームを用いて基板を部分的に照射し、無電解めっき浴を用いて基板の未照射領域上に金属パターンを形成することを特徴とする。使用する水溶性ポリマーに依存して、本発明の方法は、ガラス基板又は、セラミックス及びポリマー合成樹脂のような他の電気絶縁基板に対して適用することができる。

【0010】本発明の方法は、 $\text{Sn}^{4+}$ イオンを用いては安定化されていないが代わりに水溶性中性ポリマー、即ち電荷を有さない鎖を含むポリマーを用いて安定化されているPdゾルはガラス表面上に吸着されないが、他方優れたPdコーティングがガラス以外の材料上に得られるという見解に基づくものである。ここで、“ゾル”という語は、Pdが水中に分散したコロイド分散液を意味すると理解されたい。上記した現象は、おそらくガラス表面が水中に存在する場合、負の表面電荷が発現することに基づく。他の物質の様な単分子層を適用することによるガラス表面の表面修飾は、Pdゾルの吸着特性に影響を及ぼす。ガラス表面は、ガラス表面と化学的結合を形成する種々のシランにより極めて適切に修飾され得る。シランの(単分子)層を設けることを、ここではシラン化と称する。ポリマー安定化Pdゾルはシラン化されたガラス表面上に吸着されて、無電解めっきに対する接触表面を形成する。

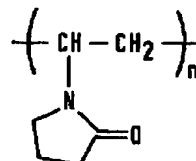
【0011】吸着されたPd核は、十分なパワーのパルスレーザー光にさらされることにより部分的に取り除かれることが可能となることを見出した。かかる目的に対して適切に使用することができるレーザーは、193 nmの波長を有し、1秒、1パルス当たり少なくとも30 mJのエネルギー量を有するArF励起レーザーである。他の適切なレーザーは、532 nmの波長を有し、1秒、1パルス当たり少なくとも900 mJのエネルギー量を有するNd-YaGレーザーである。波長が2倍の1064 nmの場合は、1パルス当たり、より大きなエネルギー量が必要とされる。代わりに、波長が10.6  $\mu\text{m}$ で、1秒、1パルス当たり5 Jのエネルギー量を有するCO<sub>2</sub>レーザーを使用することができる。前記レーザー光の部分的照射により、吸着Pd核中にパターンが形成される。前記Pd核のパターンは、次いで無電解めっき浴中でめっきされ、これにより金属パターンが形成される。かかる本発明の方法により、1 cm<sup>2</sup> 当たり2.10<sup>16</sup> Pd原子のPd核の極めて高い密度が達成でき、これにより無電解銅浴のみばかりでなく、反応性に乏しい、市場で入手し得る無電解ニッケル浴を用いて良好に無電解メッキを開始することを招来する。更に、Pd核の高密度性は、銅又はニッケル層の極めて良好な附着をもたらす、また照射領域に比べて未照射領域におけるめっきの高選択性を可能とする。これに関連して、ガラスの代わりに石英、石英ガラス及びMacor<sup>TM</sup>のようなガラスセラミックスを使用することも可能である。前記後者の材料は、中性の鎖を有するポリマーにより安定化されたPdゾルによっては活性化されないが、既知のSnPdゾルやSnCl<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub> 活性剤により活性化される。

【0012】前記Pdゾルは、 $\text{Sn}^{2+}$ 塩以外の還元剤、例えばH<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>及びジメチルアミノボランを、例えばPdCl<sub>2</sub>のようなPd塩を含有する

HCl水溶液に添加し、形成されるべき金属Pdを生じさせることにより調製されるが、前記溶液には更にゾルを安定化させる水溶性ポリマーが含まれる。Pd粒子上のポリマー鎖の立体障害は、前記粒子のプロキュレーションを排除する。

【0013】中性鎖を有する適当な水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコール(PVA)及びポリビニルピロリドン(PVP)であり、PVPは次の一般式

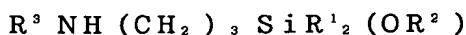
【化1】



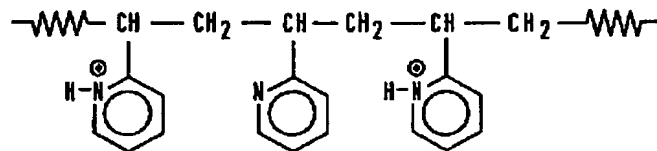
で表わされる。PVAの場合、粒子範囲が2~10 nmの不均質分散ゾルが得られる。PVPを用いた場合には、2 nmの粒子を有する単分散ゾルが形成される。2 nmの粒子には約500 Pd原子が含まれる。分子量及びポリマー濃度は、Pd粒子当たり1個のポリマー鎖が前記粒子に吸着されるように選定される。好ましくは、約10,000の平均分子量を有するPVP(例えばフルカ社(Fluka)から入手し得るK-15)を使用する。上記した小さい粒子ということに加えて、比較的低い平均分子量は、基板上のPd核の高密度化を可能とし、ニッケルの無電解めっきを含む無電解めっきを良好に開始することができることを招来する。Pd-PVPゾルは、Pd-PVAゾルよりも安定であり、従ってPd-PVPゾルは長いライフサイクルを有する。このことにより、Pd-PVPゾルの濃厚なストック溶液を製造して、使用する直前に、例えば10×(倍)に希釈することができる。PVAに比較してPVPの他の利点は、核剤溶液中の気泡の形成が少ないことである。

【0014】上記ポリマー安定化Pdゾルは、本件出願人による欧州特許出願EP-A-518422号により開示されている。また、前記特許出願には、ガラス上にインジウムスズ酸化物(ITO)パターンを選択的にめっきする方法が開示されている。前記方法は、ITO上へのかかるPdゾルの選択的吸着を利用したものである。次に続く無電解めっきはITO上のみで実施される。

【0015】ガラス基板のめっきに関して、例えばPVA及びPVPのような中性の鎖を有するポリマーをPdゾルの安定化に用いる場合、ガラス表面の核形成に先んじてシラン化がなされるべきである。本発明においては、シランの水溶液を用いて、好ましくない有機溶剤の使用を回避する。適切なシランは、少なくとも1個のアルコキシ基を含有する水溶性アミノシランである。前記シランには次の一般式

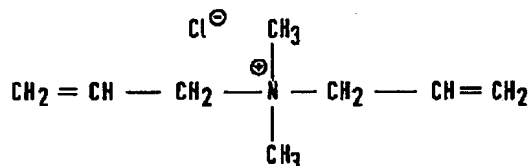


(式中  $R^1 = CH_3$ ,  $C_2H_5$ , メトキシ又はエトキシ、  
 $R^2 = CH_3$  又は  $C_2H_5$ 、  
 $R^3 = H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  又は  $(CH_2)_m NHR^4$   
 $R^4 = H$ ,  $CH_3$  又は  $C_2H_5$  及び  
 $m = 1, 2$  又は  $3$  を示す) で表わされるものが含まれる。適当な代表的なものには、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (ペトラーチ (Petrarch) 社から入手し得る A0750 又は  $\gamma$ -APS)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (ユニオンカーバイド社から入手し得る A1100) 及び N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (ユニオンカーバイド社から入手し得る A1120) がある。水に対するシランの濃度は臨界的でなく、その範囲は例えば 0.01 ~ 3 wt % である。基板をシラン溶液中に浸漬する時間は臨界的でなく、次に続く Pd 吸着に関しても同じである。シラン分子のアルコキシ基の 1 つがガラス表面のヒ\*



に表わされるようにピリジン環のいくらかの窒素原子上に存在する。陽電荷を有する他の適切なポリマーは、Merquat 550<sup>TM</sup> であり、メルック社 (Merck) より入手できる。かかる水溶性ポリマーは次の一般式

【化 3】



で表わされるジアリルジメチルアンモニウムクロリドと次の一般式

【化 4】



で表わされるアクリレートアミドとのランダムコポリマーであり、8.5 wt % の水溶液として供給される。アンモニウム基の窒素原子がコポリマー中の陽電荷を有する。水中におけるガラスの表面陰電荷により、かかる安定化 Pd ソルがガラス上に吸着する。

【0018】前述したように、上記 Pd ソルにより核形成されたガラス表面上に吸着された Pd 原子の数は、1 cm<sup>2</sup> 当たり  $2.1 \times 10^{15}$  である。Pd-PVA ソルを使用する場合には、密度は、1 cm<sup>2</sup> 当たり  $3.1 \times 10^{15}$  Pd 原子に達する。前記値は、XRF (蛍光 X-線) により決定される。かかる表面は、極めて有効な接触効果を

\*ドロキシ基と反応し、化学的結合を形成する。当然のことではあるが、シラン化の前に、ガラス表面を十分な程度にまで洗浄しなければならない。

【0016】PVP 又は PVA を用いて安定化した上記 Pd ソルを、例えばアルミナ、ジルコニア、フェライト及びインジウムスズ酸化物 (ITO) のようなセラミックス並びにポリカーボネート及びポリメチルメタクリレートのような合成樹脂のようなガラス以外の基板の核形成に使用することもできる。かかる場合、これらの基板のシラン化は必要とされない。

【0017】しかしながら、陽電荷を伴う鎖を有する水溶性ポリマーを用いて安定化された Pd ソルにより、ガラス基板が核形成され得ることを見出した。陽電荷を有する水溶性ポリマーの例には、ポリ-2-ビニルピロリドン (PV<sub>2</sub>P) がある。ポリマーが水に溶解する場合、陽電荷は次の式

【化 2】

有し、反応性が少ない無電解ニッケル浴の場合においてでさえも確実な無電解めっきプロセスを可能にする。全ての既知の無電解ニッケル浴が使用でき、例えばグリシン、スクシネート、ピロホスフェート及びシトレートを基礎としたニッケル浴がある。既知の市場で入手できる浴、例えば Shipley Niposit 65<sup>TM</sup>、OMI Enplate 426<sup>TM</sup>、Shipley Niposit 468<sup>TM</sup>、OMI Enplate 512<sup>TM</sup> 及び 424<sup>TM</sup> を使用することも可能である。ニッケル塩に加えて、このような浴には通常、ヒドロホスフィット又はジメチルアミノボランのような還元剤を含む。しばしば、イオウ化合物、すずの塩又は鉛の塩のような安定剤を存在させてニッケルの自然堆積を防止する。

【0019】本発明の方法は、例えば液晶ディスプレイ装置 (LCD) の受動面、特に  $25 \times 40$  cm のような比較的大きいデイメンジョンを有する受動面のようなディスプレイ装置の面板上に金属のブラックマトリックスを製造するのに特に適している。ブラックマトリックスは、赤、緑及び青のカラーフィルターパターンの3色のカラーフィルター間で優れたコントラストをもたらす。一般には、薄いクロムフィルムが、かかる目的に対して使用され、該フィルム内に、ホトリトグラフ法により、即ちホトレジストし、照射し、発現させ、エッチングし、レジストを取り除くことによりアパーチャを形成する。前記アパーチャは、LCD の受動面の画素を構成し、また例えば  $50 \times 70 \mu\text{m}$  の大きさを有する。本発明においては、洗浄したガラス板をシラン水溶液を用いて処理し、これによりガラス板上にシランの (単分子)

層を形成する。次いで、水溶性ポリマーで安定化された Pd ゾルを用いて活性化処理を実施する。メタルマトリックスを形成すべきでない領域においては、Pd 核を十分なパワーのパルスレーザーにより取り除く。次いで、未照射領域を無電解ニッケル浴によりニッケルめっきし、これにより上記ブラックマトリックスを形成する。ニッケル層は、随意に不透明であり 0.1  $\mu\text{m}$  の厚さである。

【0020】本発明の方法は完全に付加方法であり、更にホトレジスト剤、発現剤及びエッチング剤等の環境に悪影響を及ぼすものは全く使用しない。

【0021】カラーフィルターを、例えばスクリーン印刷、インクジェット印刷又はリトグラフ技術によりアパーチャに設ける。カラーフィルターを設けた後に、ポリアクリレートトップコーティング、SiO<sub>2</sub> 層及びITO 層を続いて設ける。

【0022】本発明の方法は、本件出願人により出願された欧州特許出願 E P-A-400750 に記載されているように、電子ファイバディスプレイのようなフラットディスプレイの面板及びカソード線管のようなカラーディスプレイ管のディスプレイスクリーン上にメタルのブラックマトリックスを製造するのにも使用することができる。

【0023】本発明の方法の他の適用としては、チップオンガラスに対する導体パターン、ミニモータにおけるコイルに対する銅パターンの製造、並びに上記電子ファイバディスプレイのガラスセクションプレートのホールの中及び周囲における金属電極の提供が含まれる。

【0024】本件出願人による欧州特許出願 E P-A-577187 号には、次の連続操作：シラン化し、UV オゾン又はレーザー光を用いてパターン照射し、シラン層を部分的に取り除き、PVA 又は PVP 安定化 Pd ゾルを用いて核形成する操作でガラス基板を処理することにより、ガラス基板が選択的にめっきされることが開示されている。照射処理は Pd 核形成の前に実施される。核形成は、未照射領域においてのみなされる。無電解めっき浴において、核形成領域がめっきされる。

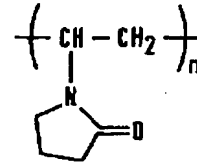
【0025】

【実施例】本発明を図面を参照しながら次の実施例により説明する。

#### 実施例 1

本発明の方法に適切に用いることができるポリマー安定化 Pd ゾルを次のように製造する。水に 10 g/l の PdCl<sub>2</sub> 及び 350 ml/l の濃塩酸を含む 0.6 ml の PdCl<sub>2</sub> 溶液を、38.4 ml の水で希釈する。水にポリビニルピロリドン (PVP) を溶解させた 1 wt% の PVP 溶液 0.07 ml を、かかる溶液に添加する。PVP は次に示す構造式

【化 5】



(式中 n は約 90 までの数である) を有する。前記 PVP はフルカ社 (Fluka) から、タイプ K-15 として入手でき、その平均分子量は 10,000 である。次いで、1 ml の 0.625 モル H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液を、攪拌しながら添加する。形成した Pd ゾルは、2  $\mu\text{m}$  の粒子の単分散系であり、活性化溶液として使用される。

【0026】図 1 は、本発明の方法のプロセス工程を概略的に示したものであり、ガラス試験基板と製造されるべき層を断面的に概略で示したものである。図中の層の厚は、実際の比率を表わすものでない。35 × 35 mm の大きさのホウケイ酸ガラス板 1 (図 1a) を試験基板として用いる。前記試験基板を、1 wt% のエクストラン (Extran™) (メルック (Merck) 社から入手できるアルカリ洗浄剤) を含有する水溶液で洗浄する。石けん残留物を脱イオン水ですすぎ、15 分間 UV-オゾン処理することにより除去する。

【0027】洗浄した試験基板を、直ちに、0.025 wt% の 3-アミノプロピルトリメトキシシラン水溶液 (ユニオンカーバイド社から入手し得る A1100) を用いて 3000 rpm で 20 秒間スピンさせることによりシラン化し、その後試験基板を 80°C で 10 分間加熱する。前記シランのシラノール基又はメトキシ基とガラス表面の -SiOH 基との反応により、約 1~5  $\mu\text{m}$  の厚みを有するシラン層 3 がガラス表面上に形成される。使用されるシランには、3 個の反応性メトキシ基が含まれ、その結果シラン層は、3 次元網状構造 (ポリシロキサン) を形成する。シラン化した試験基板を脱イオン水ですすぎ。

【0028】次いで、シラン化した試験基板を、上記 PVP-安定化 Pd ゾルに 1 分間浸漬する。Pd 核 5 はシラン層 3 (図 1b) 上に吸着される。TEM (分光電子顕微鏡) を用いた分析によると、Pd 核は 2 nm の直径を有することが示される。また、XRF 分析により、1 cm<sup>2</sup> 当たり 2.10<sup>15</sup> の吸着 Pd 原子の付着量が示される。

【0029】活性化処理を脱イオン水ですすぎることにより実施し、その後活性化した試験基板を、193 nm の波長の ArF 励起レーザーを用いて部分的に照射する。レーザー光ビームは、矢印 7 及び 7' により示される (図 1c)。該レーザーは 1 秒当たり 1 パルスの周波数でパルスされる。パルスのエネルギー量は 35 mJ である。9 及び 9' (図 1c) で示される領域においては、シラン層 3 と Pd 核 5 の双方がガラス表面から取り除かれる。1 パルス当たり 30 mJ 未満のエネルギー量を有する

パルスは、パターンを製造するには不十分である。

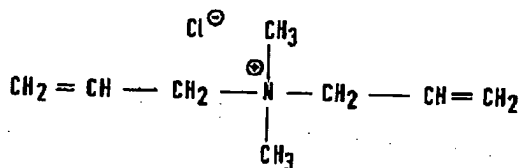
【0030】次いで、照射した試験基板を、1 L当たり2 gの酢酸ナトリウム、10 gのヒドロ亜リン酸ナトリウム、16 gの琥珀酸ナトリウム及び20 gのNiCl<sub>2</sub>を含有する無電解ニッケル浴に導入する。該ニッケル浴をHClで4.5のpH値となるまで酸性化し、温度を70℃とする。3分後、0.2 μmの厚みのニッケル層11, 11' 及び11'' (図1d) が、試験基板の未照射領域に得られる。照射領域9及び9' には、ニッケルは全く堆積しない。かかる本発明の方法により、ガラス基板上にニッケル層のパターンが形成される。ニッケル層のガラス表面に対する付着力は、テープテストの要求を満足するものである。

【0031】上記したと同様の方法において、LCD用の25×40 cmの大きさのガラス面板に、ブラックマトリックスを設ける。面板の未照射領域上に形成したニッケルパターンがブラックマトリックスを形成する。

#### 【0032】実施例2

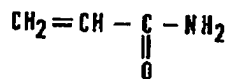
実施例1を繰り返すが、Pdゾルを、次の一般式

【化6】



で表わされるジアリルジメチルアンモニウムクロリドと次の一般式

【化7】



で表わされるアクリレートアミドとのランダムコポリマーで安定化する。かかるコポリマーは、8.5 wt %の濃度を有する濃厚水溶液で、メルック社 (Merck) からMerquat 550™として入手できる。該濃厚溶液を、濃度が6.5 g/lとなるまで水で希釈する。この希釈溶液の0.7 ml量を、0.6 mlのPdCl<sub>2</sub>水溶液(1 g/l)と37.7 mlの水との混合液に添加し、その後1 mlのH<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>水溶液(0.625 mol/l)と混合し、これにより安定化Pdゾルを形成する。Pd上に吸着したそのポリマー鎖は陽電荷を有する。

【0033】ガラス基板を上記した如く洗浄し、その後、直ちに、Pdゾルに1分間浸漬する。本実施例においては、ガラス基板のシラン化は実施しない。陽電荷の

ゾルは、陰電荷のガラス表面上に吸着し、これにより無電解めっきに対する接触表面を形成する。

【0034】活性化処理を脱イオン水中で注ぐことにより実施し、次いで活性化された試験基板を532 nmの波長を有するNd-YAGレーザーを用いて部分的に照射する。前記レーザーは、1秒当たり1パルスの周波数でパルスする。該パルスのエネルギー量は900 mJである。Pd核は、基板の照射領域から取り除かれる。

【0035】次いで、照射試験基板を市場で入手し得る無電解ニッケル浴 (Shipley Niposit 65™) 中に2分間導入する。かかる浴には、特に、還元剤としてヒドロホスフィット、そして安定化剤としてPd<sup>2+</sup>とS化物を含有する。ニッケルは試験基板の未照射領域上に堆積するが照射領域上には堆積しない。かかる本発明の方法により、ニッケル層のパターンがガラス試験基板上に形成される。ニッケル層のガラス表面に対する付着力は、テープテストの要求を満足するものである。

#### 【0036】実施例3

実施例2を繰り返すが、予め100 nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタリングによりガラス基板上に設けたものを使用する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面の活性化、照射及びめっきは上述と同様の方法で実施する。かかる本発明の方法によりニッケルパターンが表面上に形成される。

【0037】本発明の方法は、3つの主要なプロセス工程を含む。即ち、安定化Pdゾルを用いる活性化、パルスレーザー光を用いるパターンによる照射、そして例えばニッケル浴中における選択的無電解めっきである。本発明の方法は、ホトレジストを用いたり液体や有機溶媒をデベロップさせることなく、比較的少ないプロセス工程から成る無電解プロセスにより、比較的大きい基板上に、形成されるべき金属パターンの提供を可能とする。活性化及び、随意的シラン化を水溶液中で実施する。確実な無電解めっきプロセスは、活性化処理中に得られる高密度のPd核により達成される。

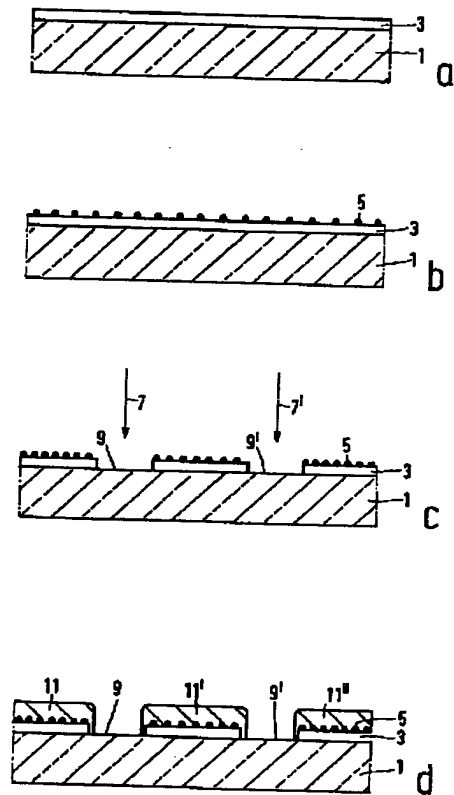
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】a～dは、本発明の方法のプロセス工程の概略図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ホウケイ酸ガラス
- 3 シラン層
- 5 Pd核
- 7, 7' レーザー光ビーム
- 9, 9' 照射領域
- 11, 11', 11'' ニッケル層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ヘンリカス ヨハネス アドリアヌス ペ  
トルス ファン デン ブーハールド  
オランダ国 5621 ベーアー アイन्दー  
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(72)発明者 コルネリス ヘンドリカス ヨハネス フ  
アン デン プレケル  
オランダ国 5621 ベーアー アイन्दー  
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(72)発明者 エリザベス ファン デル スルイスーフ  
ファン デル フォールト  
オランダ国 5621 ベーアー アイन्दー  
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1